⑲ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭61-267055

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和61年(1986)11月26日

G 03 F 7/02 B 41 N 1/08

102

7124-2H 7529-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

❷発明の名称

感光性平版印刷版

②特 昭60-108986 阻

❷出 ゙ 願 昭60(1985)5月21日

⑫発 明 者 秋 Ш 慶

静岡県傣原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式

会社内

⑫発 明 信 行

稔

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地

富士写真フィルム株式

会社内

⑦出 願 人

富士写真フィルム株式

南足柄市中沼210番地

会社

個代 理 人

弁理士 中村

外5名

BEST AVAILABLE COPY

1. 発明の名称. 感光性平版印刷版 2. 特許請求の範囲

砂目立て後陽極酸化したアルミニウム基板上に 光重合性感光層及び水溶性酸素遮断層 1.5 g/m² ~ 0.1 g / m を順次設けた平版印刷版において、 光 重 合 性 感 光 層 が (1) 常 温 で 液 体 の エ チ レ ン 性 不 飽 和付加重合性化合物、(2)アルカリ水可溶性又は膨 潤性で、かつフィルム形成可能な重合体、(3)光重 合開始剤、及び(4)常温で固体の高級脂肪酸よりな る組成物であることを特徴とする感光性平版印刷 版。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

- 本 発 明 は 現 像 性 を 改 善 し た 感 光 性 平 版 印 刷 版 に 関するものである。更に詳しくは酸素による重合 阻害を薄膜の酸素遮断層で防止することによって 現像性を改善した感光性平版印刷版に関するもの である。

〔徒米の技術〕

従来より光理合性組成物を感光性平版印刷版に 適する画像形成層として用いる試みが行われてき た。たとえば特公昭46-32714号公報に記 収されているような有機溶媒可溶性理合体、エチ レン性不飽和付加重合性化合物と光重合開始剤か らなる基本組成、特公昭49-34041号公報 に記載されているような不飽和二重結合を有機溶 媒可溶性重合体中に導入し、硬化効率を改善した 租成、特公昭 4 8 - 3 8 4 0 3 号、特公昭 5 3 -27605号公報及び英国特許第1.388.492 号明 細音に記載されているような新規な光重合開始剤 を用いた組成等が知られていて、一部で実用に供

されている。しかし、いずれの感光性組成物も平 版印刷版の感光層として用いると、画像露光時酸 粥による重合阻害を著しく受けるために、その感 光周表面に水溶性樹脂からなる酸素遮断層を設け なければ、実用的に用いることは出来なかった。 すなわち、露光時の酸素の影響、特に真空プリン ターを用いないで、プロジェクション酸光する場 合には酸素による質合阻害を完全に排除しておく 必要がある。そこで通常酸素の影響を完全になく す為には、感光層表面に、たとえばポリピニルア ルコールを主体とする水溶性樹脂を20g/m以 上望殺してなる酸素遮断層を設ける必要があった。 しかしこのように厚い酸素遮断層を設けると、現 像時、現像液中に、酸素遮断層を構成する水熔性 樹脂が多量に溶解し、現像液の粘度が過度に上昇 し、現像不良を生じるという欠点があった。 [発明の目的]

したがって本発明の目的は、露光時に酸素の影響を受けにくく、かつ現像性が改善された感光性 平版印刷版を提供することである。

本発明に使用されるエチレン性不飽和付加重合性化合物は、常圧で沸点100℃以上の、少なくとも1分子電10、000以下のモノマー又はオリゴマーである。このようなモノマー又はオリゴマーである。このようなモノマーとはオリゴールモノ(メタ)アクリレート、ポリブロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)ア

(発明の構成)

本発明者は、感光層に常温で固体の高級脂肪酸を添加することによって、感光層自体の酸素による影響を低減させ、その上に腐膜の酸素遮断層を設けることによって、露光時の酸素の影響を完全になくし、かつ現像性を改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。

一般に露光時酸素による重合阻害を受けると、 感光層の硬化効率が低下し、感度が低下するほか、 印刷スタート時印刷インキが着肉しにくくなる。 前述のとおり、光重合性感光層表面に水溶性樹脂

クリレート、ポリプロピレンジ (メタ) アクリレ ート、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリ レート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アク リレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) ア クリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ヘキサンジオールジ (メ タ) アクリレート、トリ (アクリロイロキシエチ ル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロ ールエタン等の多価アルコールにエチレンオキサ イドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メ タ) アクリレート化したもの、特公昭48-4 1 7 0 8 号、特公昭 5 0 - 6 0 3 4 号、特開 昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号各公報に記載されているよ うなウレタンアクリレート類、特開昭48-6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 ~ 4 3 1 9 1 号、特公 昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号各公報に記載されているポ リエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メ タ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレー

ト類等の多官能のアクリレートやメタクリレート

特開昭 61-267055 (3)

をあげることができる。さらに日本接着協会誌 Vol. 20、 Ma7、300~ 308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

本発明に使用されるアルカリ水可溶性又は膨潤 性でフィルム形成可能な重合体としては、重合体 中に-COOH-、-POaHa、-SOaH、-SOaNHaまた は~SO₂NHCO-基を有し、酸価 5 0 ~ 2 0 0 の酸 性ビニル共重合体をあげることができる。このよ うな共重合体の例としては、特公昭59-44615 号 公報に記載されているようなペンジル(メタ)ア クリレートノ(メタ)アクリル酸ノ必要に応じて その他の付加重合性ビニルモノマー共重合体;特 公昭 5 4 - 3 4 3 2 7 号公報に記載されているよ うなメタクリル酸/メタクリル酸メチル又はエチ ルノメタクリル酸アルキル共重合体:その他特公 昭 5 8 - 1 2 5 7 7 号、特公昭 5 4 - 2 5 9 5 7 号、特別昭54-92723号各公報に記載され ているような(メタ)アクリル酸共重合体、特開 昭 5 9 - 5 3 8 3 6 号公報に記載されているよう

なアリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー共重合体、特開昭 5 9 - 7 1 0 4 8 号公報に記載されている無水マレイン酸共重合体にペンタエリストールトリアクリレートを半エステル化で付加させたもの等を挙げることができる。

特にこれらの中でベンジル(メタ) アクリレートノ(メタ) アクリル酸 / 必要に応じてその他の付加 取合性ビニルモノマー共取合体及びアリル(メタ) アクリレート / メタ(アクリル酸) / 必要に応じてその他の付加 取合性ビニルモノマー共取合体が好適である。

これらのエチレン性不飽和付加重合性化合物とフィルム形成可能な重合体の組成比は重量で 0.5 : 9.5 ~ 5 : 5 の範囲が好ましく、更に好ましい範囲は 1 : 9 ~ 3 : 7 である。

本発明に使用される光重合開始剤としては米国 特許第2.367.661号、米国特許第2.367.670号各明 細書に記載されているαーカルボニル化合物、米 国特許第2.448.828 号明細書に記載されているア

シロインエーテル、米国特許第2,722,512 号明細 沓に記載されているα-炭化水素で置換された芳 番族アシロイン化合物、米国特許第3.046.127号、 米国特許第2,951,758 号各明細書に記載されてい る多核キノン化合物、米固特許第3.549,367 号明 細書に記載されているトリアリールイミダゾール ダイマー/p-Tミノフェニルケトンの組合せ、 米国特許第3,870,524 号明細書に記載されている ナフトチアゾール系化合物、米国特許第4,239,850 号明細書に記載されているナフトチアゾール系化 合物ノトリハロメチルーS-トリアジン系化合物、 米 国 特 許 第3,751,259 号 明 細 書 に 記 敬 さ れ て い る アクリジン及びフェナジン化合物、米国特許第 4.212.970 号明細書に記載されているオキサジア ゾール化合物等があげられる。その使用量は全租 成に対して約0.5~15重量%、より好ましくは 2-10重量%が適当である。

本発明に使用される常温で固体の高級脂肪酸と しては、たとえば、ラウリン酸、トリデシル酸、 ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、 ヘブタデンル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、ヘブタコサン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸等をあげることが出来る。これらの高級脂肪酸の中でも特に破点が 6 0 で以上のものが好ましい。これらの高級脂肪酸の添加量は全組成物に対して 0.5~10重量%、好ましくは 1~5

以上の他に感光層には更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えばハイドロキンフェノール、ジー t ーブチルー ークレゾール、ピロガロール、イーブチルカテーコーメールー 6 ー t ーブチルカー 6 ー t ーブチルー 6 ー t ーブチルー 3 ー メチルンにス(4 ーメチルー 6 ー t ーブチルー スチール)、2 ーメルカプトによっては感光層のおり、カールであり、また場合には顔料や焼出剤としてpH 指示変等を添加することもできる。

上述の如き光重合性組成物は、例えば、2-メ

特開昭 61-267055 (4)

トキシエタノール、 2 ーメトキシエチルアセテート、 シクロヘキサン、 メチルエチルゲトン、エチレンジクロライドなどの適当な溶剤の単独またはこれらを適当に組合せた混合溶媒に溶解して支持体上に塗設する。 その被覆量は乾燥後の重量で約 0.1 g/m'~約10g/m'~約30cm, より好ましくは 0.5~5 g/m'である。

本発明に使用される水溶性の酸素遮断層を構成する樹脂は、ポリピニルアルコール、酸性セルロース類のような酸素遮断性に優れたポリマーから選ばれる。このような遮断層の空布方法については、例えば米国特許第3、458、311 号、特公昭55-49729にのこれらの酸素遮断層の空布量は1.5g/㎡~0.1g/㎡であり、好ましくは1.2g/㎡~0.6g/㎡である。

本発明に使用されるアルミニウム基板は、種々の観水化処理を施したものである。たとえば砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、沸化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸液処理、あるい

は陽極酸化処理がなって14.066 の場所を対しいのでは、714.066 の場合では、714.066 の場合では、714.066 ののでは、714.066 ののののには、714.066 のののには、714.066 ののには、714.066 ののにはは、714.066 ののには、714.066 ののには、714.066 ののにはは、714.066 ののにははは、714.066 ののにはははは、714.066 ののにははは、714.066 ののにははは、714.066 ののにははは、714.066 ののにはははは、714.066 ののにははははははははは

また、米国特許第3.658,662 号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。

更には特公昭 4 6 - 2 7 4 8 1 号公報、特開昭 5 2 - 5 8 6 0 2 号公報、特開昭 5 2 - 3 0 5 0 3 号公報に開示されているような電解グレインを施した支持体と、上記閱極酸化処理及び珪酸ソー

ダ処理を組合せた表面処理も有用である。

更には、特明昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号公報に開示されているような、ブラシグレイン、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

更にこれらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルフォスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸等を下塗りしたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる感光性組成物との有害な反応を防ぐため、更には感光層との密著性の向上等のために施されるものである。

本発明の感光性平版印刷版をメタルハライドランプ、高圧水銀灯などのような紫外線に富んだ光源を用いて画像露光し、現像液で処理して感光層の未露光部を除去し、最後にガム液を塗布することにより平版印刷版とする。

現像被としては米国特許第3.475.171 号、米国

特許第3.615.480 号各明細書に記載されているペンジルアルコール、2-フェノキシェタノールの有機溶媒を少量合むアルカリ化合物から報配を力量を対しているアーオン界面活性列又は両性界面活性の対しているアーオン界面活性対比に記載されているキレート化合物を含有する分付酸塩水溶液、特開昭58-190952号ケイ酸塩水溶液、特開昭55-115039号で分付酸カリウム塩水溶液、特開昭55-115039号であり、1000円である。

(実施例)

以下、実施例に基づいて更に詳細に説明する。 なお%は里量%を示すものとする。

〔実施例1 比較例1、2、3〕

特 期 昭 5 6 - 2 8 8 9 3 号 公 報 に 開 示 さ れ た 方 法 に よ り 基 板 を 作 成 し た 。 即 ち 、 厚 さ 0.3 0 mm の ア ル ミ ニ ウ ム 板 を ナ イ ロ ン ブ ラ シ と 4 0 0 メ ァ シ ュ の パ ミ スト ン の 水 懸 濁 液 を 用 い そ の 表 面 を 砂 目

特開昭 61-267055 (6)

立てした後、よく水で洗浄した。 10%水酸化ナトリウムに 70 でで 60 砂間浸渍してエッチングした後、流水で水洗後 20% HNO。で中和洗浄、水洗した。 これを $V_A=12.7$ V の条件下で正弦被の交番被形電流を用いて 1% 硝酸水溶液中で 160 クーロン 20% 四個 時電気 置で 電解相面化処理を行った。 その表面相さを 測定したところ、 0.6 20% の 20

続いて下記感光被をホイラーにより塗布し、 100℃ 2 分間乾燥した。

ポリ (ペンジルメ) タクリレート/ リタクリルル (大) 里合モル (イ) タクリル (大) 日 (大

ダルックス 2 kw)で 5 秒間露光し、次に示す現像 旅に 室温で 4 0 秒間浸液後、脱脂綿で表面を軽くこすり未露光部を除去した。 更に各サンプルについて 現像不良を発生するまで、未露光プレートの現像処理を行った。

<現像被組成物>

上記よりなる現像液を1:6~1:10に純水で希釈して使用した。

結果は、第1表の通りであった。

4 , 4 - ビス (ジメチルアミノ) 1 g 油谷性 青色 染料 (C. 1. 42595) 2 g ノナデカン酸 5 g メチルセロソルブアセテート 3 5 0 g エチレンジクロライド 3 5 0 g 乾燥 ポリビニルアルコールの 3 重量 % 水容液 (粘度は 4 % 容液(2 0 ℃)で 5. 3 ± 0. 5 C P S、ケン化度 8 6. 5 ~ 8 9. 0 モル%、 重合度 1 0 0 0

登はそれぞれ 3 g / ㎡、 0.5 g / ㎡であった。
一方比較例として、ポリビニルアルコールの 3
重量% 水溶液を塗布しないものも用意した(比較例 1)。

以下)を上記感光層の表面に塗布した。乾燥皮膜

さらに比較例として、ノナデカン酸を含まない 感光液をホイラーにより塗布した。そして酸素 断層の塗布量は 0.5 g / ㎡(比較例 2)、3 g / ㎡(比較例 3)とした。

これらのサンブルの上に富士写真フィルム瞬製 グレースケールタブレットを重ね、米国パーキー テクニカル社製パーキープリンター(アイコーア

寒 北 北 北 路 黎 黎 黎

特開昭 61-267055 (6)

上記のように感光層にノナデカン酸を添加することにより感光層自体の酸素の影響を低減させ、 その上に神膜の酸素連断層を設けることによって 蕗光時の酸素の影響が完全になくなり、かつ現像 性が改良されることがわかった。

[実施例2、3、4、比較例4]

ポリ(アリルメタクリレート/メ タクリル酸)(共追合モル比 85/15)		6	0	g
ベンタエリスリトールテトラアク リレート		3	0	g
ノナデカン酸			4	g
3 - メチルー 2 ペンゾイルメチレンナフト [1, 2 - d] チアゾール			2	g
2 - パラメトキシフェニル - 4、 6 - ピストリクロロメチル - S - トリアジン			2	g
フタロシアニンブルー(C. I. Blue #15)			3	g
エチレンジクロライド	5	0	0	g
メチルセロソルブアセテート	5	0	0	8
乾燥後下記水溶液を感光層の表面に密	布	L	た	•
ポリピニルアルコール(実施例1				
と同一)			3	g
*	9	7.	5	g
界面活性剂(第2表)		0.	5	g

ツ個 ĸ + 国 # 85 採 かギ ア性 논번 3 口旧 与甩 世 変 本型 th 型 47 ラン ン性 #~ 才活 アイ 5 W 三百 18 44 1 × ~界 哥 瘎 武 第 3 塞 黜 4 4 巛 H 密 讏 则 型 無 2 ` \rightarrow D co Ŧ. 04 r =フー 1 1 40 ٢ **₽**0 က 2

家

摁

MY

롮

焻

寒

英

斾

銰

が活

歐

煾

裘

Ċ)

涵

乾堤皮膜量は 0.3 g/m であった。

一方比較例として、ノナデカン酸を含まない感光液を密布し、酸素遮断層を 0 g / m とした (比較例 4)。

これらサンブルを実施例1と同様に露光し、下記現像被で現像処理を行なった。

<現像液組成物>

亜硫酸ナトリウム
 ガンジルアルコール
 大酸サトリウム
 カリウム
 カリウ

結果は第3 表に示す通りであった。

特開昭 61-267055 (ア)

上記のような良好な結果が得られた。 (実施例5、6、7、比較例5)

実施例1と同様の基板を用意し、下記感光液を ホイラーにより塗布し、100℃、2分間乾燥した。

_																			
ポ	リメア	(タ 5	~?/	ン リ 2	ジ ル 5	ル酸)	,× (夕 共	ク 重	り合	レモ	ール	łt	/			6	0	g
۲	ij ij.	メ レ	チ ー	р }		ル	ナ	D	, t	ン	ŀ	ŋ	7	1			3	0	g
~	ン	1	7	•	1	ン					٠							2	g
ŀ	ij	ı	チ	ル	7	3	ン											1	g
袖	榕	佳	育	@	级	料	(C.	١.	4	2	5	9	5	.)			2	g
高	极	脂	防	酸	(第	4	沒)									4	g
x	チ	ル	t	D	ッ	ル		7	七	テ	_	` ŀ				3	5	0	g
Ŧ	7	ما	ッ	ز.	7	0	5	4	۲							3	5	0	g

第3表

162	11	/ 7	4 /	個	
現像不良が発生 するまでの印刷版 処理量(m'/ℓ)	1.0	1 0	1 0	. 1 0	
級級 務務 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日 日	0.3	0.3	0.3	0	
ノナデカン 酸の有無	柜	極	ĮĘE	無	
	医随例 2	医海宫3	K 数 2 4	化数图4	

第 4 表

	高級脂	肪酸
実施例 5	~ ~	ン酸
実施例 6	ョ ゥ リ	ン酸
実 施 例 7	アッラキ	ン 酸
比较例 5	な	L

乾燥後、実施例1と同様にして酸素遮断層(0.5g/㎡)を設けた。これらサンプルを実施例1と同様にして露光、現像した。

結果は第5表に示す通りであった。

e	グレースケール ベタ / カリナ	3 / 1 0	3 / 10	3 / 1 0	3 / 1 0
× c	現像不良が発生 するまでの印刷版 処理量 (m²/ 2)	0 1	1.0	1 0	2
E	酸素海面 网络布爾 (8/m²)	0.5	0.5	0.5	3.0
	高級脂肪酸	製いくと	ラウリン酸	アラキン酸	ね つ
*		深陷宽5	実施例6	実施例7	比較例 5

, S

特開昭 61-267055 (8)

上記のような結果が得られた。

[発明の効果]

本発明の感光性平板印刷版は、光重合性感光層中に高級脂肪酸が含まれており、これが露光時の酸素による影響を低減する効果を有するため、感光層表面に設ける水溶性樹脂からなる酸素遮断層の厚みを大巾に少なくすることができ、その結果、酸素の影響を完全になくすことができ、しかも現像性を改善することができる。

3/3/1 DIALOG(R) File 352: DERWENT WPI (c) 1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

007010245

WPI Acc No: 87-010242/198702 XRAM Acc No: C87-003987 XRPX Acc No: N87-007420

Sensitive lithographic printing plates — have photopolymerisable layer of ethylene unsatd. addn. monomer, alkaline soluble or swellable polymer, initiator and higher fatty acid
Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date
JP 61267055 A 19861126 JP 85108986 A 19850521 Main IPC

Week 198702 B

Priority Applications (No Type Date): JP 85108986 A 19850521 Language, Pages: JP 61267055 (8)

PHOTOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

Title:

Patent Number:

JP61267055

Publication date:

86-11-26

Inventor(s):

AKIYAMA KEIJI; others: 01

Applicant(s):

FUJI PHOTO FILM CO LTD

Application Number:

JP850108986 850521

Priority Number(s):

IPC Classification:

G03F7/02; B41N1/08

Requested Patent:

P61267055

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To eliminate thoroughly the influence of oxygen and to improve developability by incorporating a higher fatty acid into a photopolymerizable photosensitive resin thereby decreasing considerably the thickness of an oxygen barrier layer consisting of a water soluble resin to be provided on the surface of the photosensitive layer. CONSTITUTION: The photopolymerizable photosensitive layer of a lithographic printing plate provided successively with the photopolymerizable photosensitive layer and water soluble oxygen barrier layer at 1.5-0.1g/m<2> on an aluminum substrate subjected to anodic oxidation after sand graining is of the compsn. consisting of an ethylenic unsatd. addition polymerizable compd. which is liquid at an ordinary temp., a polymer which is soluble or swellable with an aq. alkali soln, and permits film formation, a photopolymn, initiator and the higher fatty acid which is solid at an ordinary temp. The higher fatty acid which is solid at an ordinary temp. is exemplified by a lauric acid, tridecylic acid, myristic acid, pentadecylic acid, palmitic acid, lacceric acid, etc. the higher fatty acids having >=60 deg.C m.p. are particularly preferable among said acids. The amt. of the higher fatty acid to be added is 0.5-10wt%, more preferably 1-5wt% by the weight of the total compd.

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:
BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
<u> </u>

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.